

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-81729  
(P2000-81729A)

(43) 公開日 平成12年3月21日 (2000.3.21)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
G 0 3 G 9/087

識別記号

F I  
G 0 3 G 9/08

テーマコード\* (参考)

3 2 5  
3 2 1

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-184143  
(22) 出願日 平成11年6月29日 (1999.6.29)  
(31) 優先権主張番号 特願平10-204281  
(32) 優先日 平成10年7月3日 (1998.7.3)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002288  
三洋化成工業株式会社  
京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1  
(72) 発明者 新苗 陸  
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋  
化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナーバインダー

(57) 【要約】

【課題】 トナー化した際に、耐熱保存性および低温定着性が良好で、ホットオフセット発生温度が高く、かつ画像性に優れるトナーバインダーを提供する。

【解決手段】 カルボキシル基を有するスチレン-アクリル系樹脂 (A) とカルボキシル基と反応する官能基 (b) を有するスチレン系樹脂またはスチレン-アクリル系樹脂 (B) とからなる電子写真用トナーバインダーにおいて、(A) は重量平均分子量が20万~200万である高分子量体 (C) と重量平均分子量が3000~50000である低分子量体 (D) からなり、(C) の酸価は10より小さく、(D) の酸価が (C) の酸価の1/3以下である電子写真用トナーバインダー。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルボキシル基を有するスチレン-アクリル系樹脂（A）とカルボキシル基と反応する官能基（b）を有するスチレン系樹脂またはスチレン-アクリル系樹脂（B）とからなる電子写真用トナーバインダーにおいて、（A）は重量平均分子量が20万～200万である高分子量体（C）と重量平均分子量が3000～50000である低分子量体（D）からなり、（C）の酸価は10より小さく、（D）の酸価が（C）の酸価の1/3以下である電子写真用トナーバインダー。

【請求項2】 （C）中に構成単位としてジビニルモノマーを0.00001～0.01mol%含有する請求項1記載のバインダー。

【請求項3】 （A）中のカルボキシル基と（B）中の（b）の少なくとも一部が反応してなる請求項1または2記載のバインダー。

【請求項4】 （b）がグリシジル基である請求項1～3のいずれか記載のバインダー。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真用トナーバインダーに関する。

【0002】

【従来の技術】粉体の乾式トナーによる電子写真用プロセスでは紙等の上に転写されたトナーを定着するために、接触加熱型定着器（ヒートロールを用いる方法、加熱体と紙等の間にフィルムまたはベルトを介する方法（例えば特開平4-70688号公報および特開平4-12558号公報）が広く採用されている。この方法では、定着下限温度（以下MFTと略す）は低いことが望ましく（低温定着性）、また、ヒートロール表面、フィルムまたはベルトへのホットオフセットが発生する温度（以下HOTと略す）は高いことが望ましい（耐ホットオフセット性）。また、鮮明な画像を得るためには、摩擦帯電量の高いトナーが好ましい（帯電特性）。

【0003】従来、この乾式トナーのバインダー成分として、ポリスチレン樹脂、スチレン-アクリル共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等が一般に使用され、中でも粉砕性、帯電性等の性能と、コストの点からポリスチレン系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂が、広く使用されている。低温定着性、耐ホットオフセット性、を満足させるためには、樹脂の分子量分布を広くすることにより改良する方法が多く提案されている。分子量分布を広げる方法としては、ビニル系樹脂では、ビニル系架橋剤を使用する方法（特開昭61-215558号公報、特開昭63-44665号公報、特開昭63-223014号公報、特開平4-202307号公報）や、分子量分布において、高分子部分と低分子部分に2つのピークを有するバインダー（特公昭63-32180号、特公昭63-32382号公報）あるいは、カル

ボキシル基含有ビニル樹脂をグリシジル化合物で架橋させたバインダー（特開平6-11890号公報、特開平6-222612号公報）などが提唱されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記のように、単に架橋構造を含有するバインダーや、単に高分子量体と低分子量体からなるバインダーでは、トナー化工程の混練で、架橋部分や、高分子部分が激しく分子切断され、トナーの溶融弾性が低くなりやすいため、耐ホットオフセット性を維持するために、架橋成分や高分子量体成分を多く使用することになり、樹脂の溶融粘度が上がり、トナーの低温定着性が不十分となる。また、ポリマー中の官能基の反応を利用して架橋させる従来の方法では、HOTを上げるために、官能基量を増やし、バインダーの架橋度を上げると、極性基の量が増え、バインダーの帯電特性が不十分となる。以上のように従来の技術では、近年のコピー機やファクシミリ、プリンタの高画質を求められる要望や、ハードの高速化、小型化に伴う、より耐ホットオフセット性、より低温定着性を求める動向に充分に対応できているとはいえない。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は上記の問題を解決するものであって、トナー化した際に帯電特性に優れるトナーバインダーであり、かつ従来より、ホットオフセット発生温度が高く、かつ低温定着性に優れるトナーバインダーを得ることを目的に鋭意検討した結果本発明に到達した。すなわち、本発明はカルボキシル基を有するスチレン-アクリル系樹脂（A）とカルボキシル基と反応する官能基（b）を有するスチレン系樹脂またはスチレン-アクリル系樹脂（B）とからなる電子写真用トナーバインダーにおいて、（A）は重量平均分子量が20万～200万である高分子量体（C）と重量平均分子量が3000～50000である低分子量体（D）からなり、（C）の酸価は10より小さく、（D）の酸価が（C）の酸価の1/3以下である電子写真用トナーバインダーである。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳述する。本発明のカルボキシル基を有するスチレン-アクリル系樹脂

（A）を得る方法としてはカルボキシル基を有するビニルモノマーをスチレン系モノマーおよびアクリル系モノマーと共重合する方法が好ましい。カルボキシル基を有するビニルモノマーとしては例えば（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、ケイヒ酸、マレイン酸モノブチルなど不飽和二塩基酸のモノエステルなどが挙げられる。これらの中で好ましいのは（メタ）アクリル酸、マレイン酸モノブチルである。

【0007】カルボキシル基を有するスチレン-アクリル系樹脂（A）に用いるスチレン系モノマーとしては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メトキシスチレ

ン、*p*-ヒドロキシステレン、*p*-アセトキシステレン等が挙げられる。アクリル系モノマーとしては、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアシルなどの、アルキル基の炭素数が1~18のアルキル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。またバインダーの弾性を上げるために、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ジビニルトルエンなどのジビニル化合物を0.00001~0.01mol%使用するのが好ましい。更に好ましくは、0.00005~0.001mol%である。また、これらのステレン系モノマー、アクリル系モノマー以外のその他のビニル系モノマーを共重合させても良い。その他のビニル系モノマーとしては、酢酸ビニルなどのビニルエステル類；ビニルエチルエーテルなどのビニルエーテル類； $\alpha$ -オレフィン、イソブレン、ブタジエンなどの脂肪族炭化水素系ビニル；(メタ)アクリロニトリルなどが挙げられる。

【0008】ステレン-アクリル系樹脂(A)は高分子量体(C)と低分子量体(D)からなり、(C)の重量平均分子量は20万~200万であり、好ましくは30万~180万、更に好ましくは40万~150万である。重量平均分子量が20万より小さいとトナーにした時のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が低下する。重量平均分子量が200万を超えるとトナーにした時のMFTが高くなる。(C)のガラス転移点は通常40℃~80℃である。(C)の酸価は10より小さく、好ましくは9.5~0.05、更に好ましくは9~0.1である。(C)の酸価が10より大きいと帯電特性が悪化する。

【0009】(C)を製造する重合方法としては、溶液重合、塊状重合、懸濁重合などの任意の方法を選択できる。重合開始剤としては、特に限定されないが、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリルなどのアゾ系開始剤；ベンゾイルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイドなどの過酸化係開始剤；2, 2-ビス(4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレートなどの1分子内に2つ以上のパーオキシ基を有する多官能性重合開始剤；ジアリルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシアリルカーボネートなどの1分子内に1つ以上のパーオキシ基と1つ以上の重合性不飽和基を有する多官能性重合開始剤などが挙げられる。これらのうち、好ましいのは多官能性重合開始剤である。

【0010】(C)を溶液重合によって得る場合の溶剤

としては、特に限定されないが、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルエチルケトンなどが挙げられる。好ましくは、ジメチルホルムアミド、キシレン、トルエンである。

【0011】また(C)を懸濁重合によって得る場合、炭酸カルシウム、リン酸カルシウムなどの無機塩系分散剤、ポリビニルアルコール、メチル化セルロースなどの有機系分散剤を用いて水中で重合することができる。重合温度は通常50~160℃、好ましくは60~140℃である。重合中の雰囲気は窒素のような不活性ガスの存在下で行うことが好ましい。

【0012】低分子量体(D)の重量平均分子量は3000~50000であり、好ましくは3500~40000、更に好ましくは4000~30000である。重量平均分子量が3000より小さいとトナーにした時の耐熱保存性が低下する。重量平均分子量が50000を超えるとトナーにした時のMFTが高くなる。(D)のガラス転移点は通常40℃~80℃である。(D)の酸価は(C)の酸価の1/3以下である。好ましくは1/5以下、更に好ましくは1/10以下である。1/3を超えるとトナーにした時に帯電特性が悪くなる。またH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>も低下する。

【0013】(D)を製造する重合方法としては、溶液重合、塊状重合、懸濁重合などの任意の方法を選択できる。これらのうち、好ましいのは溶液重合である。

(D)を溶液重合で重合する場合、前記記載の溶液重合の方法で重合できる。(D)を重合する際の重合開始剤としては、特に限定されないが、前記記載の重合開始剤が挙げられる。これらの中で好ましいのは、単官能開始剤である。

【0014】(A)の高分子量体(C)と低分子量体(D)の重量比率は通常70/30~5/95である。好ましくは60/40~10/90である。更に好ましくは50/50~20/80である。(A)のガラス転移点(T<sub>g</sub>)は、トナーにした時の耐熱保存性及びトナーにした時のMFTの観点から、通常40~80℃であり、好ましくは50~70℃である。(A)の酸価は、帯電特性の面から通常0.01~7である。好ましくは0.05~5であり、更に好ましくは0.1~4である。

【0015】カルボキシル基と反応する官能基(b)はグリシジル基、オキサゾリン基、イソシアネート基、アミノ基などが挙げられる。これらの中で好ましいのはグリシジル基である。本発明のステレン系樹脂、またはステレン-アクリル系樹脂(B)に、反応性官能基(b)を導入する方法は前記記載の(A)にカルボキシル基を導入する場合と同様に反応性官能基(b)を有するビニルモノマーとステレン系モノマーまたはステレン系モノ

マーとアクリル系モノマーを共重合させることにより得ることができる。グリシジル基を有するビニルモノマーとしては、例えば(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸β-メチルグリシジル、アリルグリシジリエーテルなどが挙げられる。これらの中で好ましいのは(メタ)アクリル酸グリシジルである。イソシアネート基を有するビニルモノマーとしては、例えばm-イソプロペニル-α、α-ジメチルベンジルイソシアネート、メタクリロイルイソシアネート、2-イソシアネートエチルメタクリレートなどが挙げられる。これらの中で好ましいのはm-イソプロペニル-α、α-ジメチルベンジルイソシアネートである。オキサゾリン基を有するビニルモノマーとしては2-ビニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリンなどが挙げられる。これらの中で好ましいのは2-イソプロペニル-2-オキサゾリンである。アミノ基を有するビニルモノマーとしては、例えばアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジンなどが挙げられる。これらの中で好ましいのは3級アミノ基含有(メタ)アクリレートである。(b)を有するモノマーと共重合させるモノマーは前記記載のステレン系モノマー、アクリル系モノマー、その他のビニルモノマーなどが挙げられる。この中で好ましいのは、ステレン、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレートなどの、アルキル基の炭素数が1~18のアルキル(メタ)アクリレートである。

【0016】(B)を製造する重合方法としては、溶液重合、塊状重合、懸濁重合などの任意の方法を選択できる。これらのうち、好ましいのは溶液重合である。

(B)を溶液重合で重合する場合、前記記載の溶液重合の方法で重合できる。(B)を重合する際の重合開始剤としては、特に限定されないが、前記記載の重合開始剤が挙げられる。

【0017】本発明に用いる(B)の重量平均分子量(BMW)は通常3000~10万であり、好ましくは3500~7万であり、更に好ましくは4000~5万である。(B)のガラス転移点は通常30℃~150℃であり、好ましくは35℃~90℃であり、更に好ましくは40℃~80℃である。(B)中の(b)の含量は、1グラム当量の(b)を含む樹脂のグラム数(b g)が1000g/g~20000g/g、好ましくは1500g/g~15000g/g、更に好ましくは、2000g/g~10000g/gである。

【0018】本発明のトナー用樹脂の製造方法は(A)

と(B)を配合し、加熱することによって得られる。反応槽中で(A)と(B)を加熱することもできるが、増粘するため、ニーダー等を使用し加熱溶融状態で(A)と

(B)を反応させることが好ましい。また、(A)と(B)を粉体で配合しトナーを作成する際に加熱、反応させることもできる。(A)と(B)の重量比率は通常(A)100部に対し(B)は0.1部~30部である。好ましくは(B)は0.2部~15部であり、更に好ましくは0.5部~10部である。また(A)のカルボキシル基1当量当たりの(b)の官能基の当量は通常、(A)の酸価が1より小さい場合、1.6~20.0である。好ましくは1.8~10.0、更に好ましくは2.0~5.0である。(A)の酸価が1以上の場合、通常0.001~1、好ましくは0.005~0.1、更に好ましくは、0.01~0.05である。

【0019】本発明のトナーバインダーの用途となる電子写真用トナーの製法の一例を示すと、トナー重量に基づいてトナーバインダーが通常45~95重量%、公知の着色剤(カーボンブラック、鉄黒、ベンジジンイエロー、キナクドリン、ローダミンB、フタロシアニン等)が通常5~10重量%および磁性粉(鉄、コバルト、ニッケル、ヘマタイト、フェライトなどの化合物)が通常0~50重量%の割合で用い、さらに種々の添加剤[荷電調整剤(金属錯体、ニグロシンなど)、滑剤(ポリテトラフルオロエチレン、低分子量ポリオレフィン、脂肪酸、もしくはその金属塩またはアミドなど)など]を加えることができる。これらの添加剤の量はトナー重量に基づいて通常0~10重量%である。電子写真用トナーは上記成分を乾式ブレンドした後、溶融混練され、その後粗粉砕され、最終的にジェット粉砕機などを用いて微粉砕され粒径5~20μmの微粒子として得る。前記電子写真用トナーは、必要に応じて鉄粉、ガラスビーズ、ニッケル粉、フェライトなどのキャリア粒子と混合されて電氣的潜像の現像剤として用いられる。また粉体の流動性改良のために疎水性コロイダルシリカ微粉末を用いることもできる。前記電子写真用トナーは支持体(紙、ポリエステルフィルムなど)に定着され使用される。定着方法については前述の通りである。

【0020】

【実施例】以下実施例により本発明を更に説明するが本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。また、合成例、実施例および比較例で得られた樹脂の性質の測定法を次に示す。

【0021】分子量測定

装置 : 東ソー株式会社製 HLC-802A  
条件 : カラム 東ソー株式会社製 TSK gel GMHXL2本  
測定温度 : 40℃  
試料溶液 : 0.25重量%のテトラヒドロフラン溶液  
溶液注入量 : 100μl

検出機 : 屈折率検出機

なお分子量校正曲線は標準ポリスチレンを用いて作成。

【0022】ガラス転移点 ( $T_g$ ) 測定

装置: セイコー電子工業株式会社製 DSC20、SSC/580

条件: ASTM (D3418-2) 法

【0023】樹脂 (C) の作成

製造例 1

温度計、攪拌機、窒素導入管の付いたオートクレーブ反応槽中にスチレン764、8部、アクリル酸n-ブチル234部、マレイン酸モノブチル1、2部、ジビニルベンゼン0、15部の混合モノマーと、開始剤として、2、2-ビス(4、4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン0、5部を入れ、窒素気流中で、90℃で5時間重合した後、キシレン245部を投入し、90℃で1時間重合後、温度110℃で1時間重合した。更に2、2-ビス(4、4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン0、1部とキシレン122部を投入し110℃で4時間重合した後、150℃でジ-tert-ブチルパーオキサイド1部とキシレン25部を投入し2時間重合し重合を完結させ、減圧下で脱溶剤することによって樹脂(C1)を得た。(C1)のGPCによる重量平均分子量は70万、ガラス転移点は60℃、酸価は0、40であった。

【0024】製造例 2

混合モノマーをスチレン760、5部、アクリル酸n-ブチル234部、マレイン酸モノブチル5、5部、ジビニルベンゼン0、15部とする以外は、製造例1と同様にし樹脂(C2)を得た。(C2)のGPCによる重量平均分子量は70万、ガラス転移点は61℃、酸価は1、8であった。

【0025】製造例 3

混合モノマーをスチレン754、4部、アクリル酸n-ブチル234部、アクリル酸11、6部、ジビニルベンゼン0、15部とする以外は、製造例1と同様にし樹脂(C3)を得た。(C3)のGPCによる重量平均分子量は68万、ガラス転移点は59℃、酸価は9、0であった。

【0026】製造例 4

混合モノマーを、スチレン750、6部、アクリル酸n-ブチル234部、アクリル酸15、4部と、ジビニルベンゼン0、15部とする以外は、製造例1と同様にし樹脂(C4)を得た。(C4)のGPCによる重量平均分子量は65万、ガラス転移点は60℃、酸価は12、0であった。

【0027】製造例 5

製造例1と同様の装置にキシレン200部を入れ、窒素置換後140℃でスチレン782、7部、アクリル酸n-ブチル215部、アクリル酸2、3部の混合モノマーと、開始剤としてジ-tert-ブチルパーオキサイド1、5

部とキシレン100部の混合物を3時間で滴下した。滴下後3時間145℃で熟成させ、重合を完結させた。その後減圧下で脱溶剤することによって樹脂(C5)を得た。(C5)のGPCによる重量平均分子量は10万、ガラス転移点は61℃、酸価は1、8であった。

【0028】樹脂 (D) の作成

製造例 6

製造例1と同様の装置にキシレン452部を入れ、窒素置換後170℃でスチレン845部、アクリル酸n-ブチル155部の混合モノマーと、開始剤としてジ-tert-ブチルパーオキサイド6、4部と、キシレン125部の混合物を3時間で滴下した。滴下後1時間170℃で熟成させ、重合を完結させた。その後減圧下で脱溶剤することによって樹脂(D1)を得た。(D1)のGPCによる重量平均分子量は1、3万、ガラス転移点は59℃であった。

【0029】製造例 7

混合モノマーをスチレン844、3部、アクリル酸n-ブチル155部、アクリル酸0、7部とする以外は製造例6と同様にし、樹脂(D2)を得た。(D2)のGPCによる重量平均分子量は1、3万、ガラス転移点は59℃、酸価は0、50であった。

【0030】製造例 8

混合モノマーをスチレン839、9部、アクリル酸n-ブチル155部、アクリル酸5、1部とする以外は製造例6と同様にし、樹脂(D3)を得た。(D3)のGPCによる重量平均分子量は1、3万、ガラス転移点は59℃、酸価は4、0であった。

【0031】製造例 9

混合モノマーをスチレン800部、アクリル酸n-ブチル200部、開始剤をジ-tert-ブチルパーオキサイド4、94部とする以外は製造例5と同様にし、樹脂(D4)を得た。(D4)のGPCによる重量平均分子量は6万、ガラス転移点は60℃であった。

【0032】樹脂 B の作成

製造例 10

混合モノマーをスチレン802部、アクリル酸n-ブチル135部、メタクリル酸グリシジル63部、開始剤としてジ-tert-ブチルパーオキサイド15、4部とする以外は製造例6と同様にし、樹脂(B1)を得た。(B1)のGPCによる重量平均分子量は9000、ガラス転移点は53℃、グリシジル基当量は2254 g/eqであった。

【0033】製造例 11

混合モノマーをスチレン798部、アクリル酸n-ブチル171部、メタクリル酸グリシジル31部、とする以外は製造例6と同様にし、樹脂(B2)を得た。(B2)のGPCによる重量平均分子量は1、2万、ガラス転移点は53℃、グリシジル基当量は4581 g/eqであった。

## 【0034】製造例12

混合モノマーをスチレン805部、アクリル酸n-ブチル145部、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン50部とする以外は製造例6と同様にし、樹脂(B3)を得た。(B3)のGPCによる重量平均分子量は1.2万、ガラス転移点は55℃、オキサゾリン基当量は2220g/eqであった。

## 【0035】製造例13

混合モノマーをスチレン768部、アクリル酸n-ブチル145部、m-イソプロペニル- $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジルイソシアネート87部とする以外は製造例6と同様にし、樹脂(B4)を得た。(B4)のGPCによる

重量平均分子量は1.2万、ガラス転移点は55℃、イソシアネート基当量は2310g/eqであった。

## 【0036】樹脂(A)の作成

## 製造例14~20

冷却管、攪拌機付コルベンにキシレン100部を仕込み、表1に記載した量の(D)を加え溶解した後、

(C)を加え、窒素置換後、攪拌しながら150℃で2時間攪拌し均一に溶解させた。その後170℃で減圧脱溶剤し、樹脂(A1)~(A7)を得た。表1に(A)のT<sub>g</sub>と酸価の分析値を併せて示す。

## 【0037】

## 【表1】

樹脂		(C)	(D)	T <sub>g</sub> ℃	酸価
製 造 例	14 A1	C1 40部	D1 60部	59	0.15
	15 A2	C2 40部	D1 60部	60	0.70
	16 A3	C2 40部	D2 60部	60	0.98
	17 A4	C3 40部	D1 60部	59	3.50
	18 A5	C3 40部	D3 60部	59	5.80
	19 A6	C2 40部	D4 60部	60	0.69
	20 A7	C5 40部	D1 60部	60	5.00

## 【0038】実施例1~10

製造例14~17で得られた樹脂(A)と製造例10~13で得られた樹脂(B)を表2に記載した配合比で粉体ブレンドし内温210℃の二軸押出機で熔融混練し、

(A)と(B)を反応させ本発明のトナーバインダー(TB1)~(TB7)を得た。

## 【0039】

## 【表2】

樹脂		(A)	(B)
実 施 例	1 TB1	A1 100部	B1 6.3部
	2 TB2	A2 100部	B1 6.3部
	3 TB3	A2 100部	B2 12.6部
	4 TB4	A2 100部	B3 6.3部
	5 TB5	A2 100部	B4 6.3部
	6 TB6	A3 100部	B1 12.6部
	7 TB7	A4 100部	B2 1.0部

## 【0040】比較例1~6

表3の成分を実施例1と同様にし、比較のトナーバインダー(TB8~TB10)を得た。

## 【0041】

## 【表3】

樹脂		(A)	(B)
比 較 例	1 TB8	A5 100部	B2 1.5部
	2 TB9	A6 100部	B1 6.3部
	3 TB10	A7 100部	B1 1.0部

## 【0042】使用例および比較使用例

トナーバインダーの評価は二成分現像方式、および一成分

分現像方式の二通りで行った。  
二成分現像方式の評価

実施例1～7の本発明のトナーバインダーおよび比較例1～3のトナーバインダーの各々88部にカーボンブラック（三菱化成（株）製 MA100）7部、低分子量ポリプロピレン（三洋化成工業（株）製 ビスコール550P）3部、及び荷電調整剤（保土ヶ谷化学工業（株）製スピロンブラックTRH）2部を均一混合した後、内温150℃の二軸押出機で混練、冷却物をジェットミルで微粉碎し、ディスパーションセパレータで分級し平均粒径12 $\mu$ mのトナーa～jを得た。

#### 【0043】試験例1

トナーa～jの各々3部にフェライトキャリア（パウダーテック（株）製 F-100）97部を均一混合し、市販複写機（（株）東芝製BD-7720）を用いて紙上にトナー像を転写し、転写された紙上のトナーを市販複写機（シャープ（株）製 SF8400A）の定着部

を改造して、A4紙35枚／分のスピードで定着テストを行った。画像性は定着後の画像濃度で判定した。テスト結果は表4に示した通りである。

#### 【0044】試験例2

トナーa～jのそれぞれをポリエチレン製の瓶に入れ、45℃の恒温水槽に8時間保持した後、42メッシュのふるいに移し、ホソカワミクロン（株）製パウダーテスターを用いて10秒間振とうし、ふるいのうえに残ったトナーの重量%を測定し、耐熱保存性のテストとした。数字の小さいもの程、耐熱保存性が良い。35%以下であると問題なく使用できるレベルである。結果を表4に示す。

#### 【0045】

#### 【表4】

	トナー	トナー バインダー	MFT (°C) * 1	HOT (°C) * 2	画像性 * 3	耐熱 保存性 (%)
実	a	TB1	130	240	◎	28
	b	TB2	130	>240	◎	26
施	c	TB3	130	>240	◎	25
	d	TB4	133	240	○	26
例	e	TB5	133	235	○	27
	f	TB6	132	235	◎	26
	g	TB7	131	240	○	28
比 較 例	h	TB8	133	200	○	28
	i	TB9	145	>240	◎	26
	j	TB10	140	200	△	26

\* 1 画像濃度1.2の黒ベタ部を学振式堅牢度試験機（摩擦部＝紙）により5回の往復回数で摩擦し、摩擦後のベタ部の画像濃度が70%以上残存していたコピーを得た時のヒートロール温度。

\* 2 トナーがホットオフセットした時のヒートロール温度

\* 3 ◎：画像濃度（I.D）>1.4、○：（I.D）1.0～1.4、△：（I.D）<1.0

【0046】二成分現像方式での評価において、本発明のバインダーを使用したトナーa～gはいずれも比較バインダーを使用したトナーh～jに比べ、耐熱保存性、画像性を損なうことなく、低温定着性、耐ホットオフセット性、のバランスに優れる。特に高分子量体（C）の酸価が10より小さく、（D）の酸価が（C）の酸価の1/3以下のトナーバインダーからなるトナーa～gは全ての性能において優れている。

#### 【0047】一成分現像方式の評価

実施例1～7の本発明のトナーバインダーおよび比較例1～3のトナーバインダーの各々48.8部に磁性粉（戸田工業（株）製 EPT-1000）48.8部、低分子量ポリプロピレン（三洋化成工業（株）製 ハイ

マーTP-32）2部、及び荷電調整剤（保土ヶ谷化学工業（株）製 T-77）0.4部を均一混合した後、内温130℃の二軸押出機で混練、冷却物をジェットミルで微粉碎し、ディスパーションセパレータで分級し平均粒径8 $\mu$ mのトナーA～Jを得た。

#### 【0048】試験例3

トナーA～Jを市販レーザービームプリンタ（キヤノン（株）製LB-P210）を用いて紙上にトナー像を転写し、転写された紙上のトナーを前記記載の試験例1と同じ方法で定着テストおよび画像性の評価を行った。テスト結果は表5に示した通りである。

#### 【0049】試験例4

トナーA～Jを試験例2と同じ方法で、耐熱保存性のテ

ストとした。35%以下であると問題なく使用できるレベルである。結果を表5に示す。

【0050】

【表5】

	トナー	トナー バインダー	MFT (°C) * 1	HOT (°C) * 2	画像性 * 3	耐熱 保存性 (%)
実 施 例	A	TB1	132	240	◎	28
	B	TB2	133	>240	◎	26
	C	TB3	133	>240	◎	25
	D	TB4	135	235	○	26
	E	TB5	136	235	○	27
	F	TB6	134	235	◎	26
	G	TB7	134	240	○	28
比 較 例	H	TB8	135	195	○	28
	I	TB9	148	>240	◎	26
	J	TB10	143	190	△	26

\* 1 画像濃度1.2の黒ベタ部を学振式堅牢度試験機（摩擦部＝紙）により2回の往復回数で摩擦し、摩擦後のベタ部の画像濃度が70%以上残存していたコピーを得た時のヒートロール温度。

\* 2 トナーがホットオフセットした時のヒートロール温度

\* 3 ◎：画像濃度 (I.D) > 1.4、○：(I.D) 1.0～1.4、△：(I.D) < 1.0

【0051】一成分現像方式での評価において、本発明のバインダーを使用したトナーA～Gはいずれも比較バインダーを使用したトナーH～Jに比べ、耐熱保存性、画像性を損なうことなく、低温定着性、耐ホットオフセット性、のバランスに優れた特に高分子量体 (C) の酸価が10より小さく、(D) の酸価が (C) の酸価の1/3以下のトナーバインダーからなるトナーA～Gは全

ての性能において優れている。

【0052】

【発明の効果】上記の様に本発明のトナーバインダーは、少量の反応性官能基の導入で、耐熱保存性、低温定着性を維持し、画像性、耐ホットオフセット性の優れたトナーが得られる。



- 1 -

(54) [Title of the Invention] TONER BINDER FOR  
ELECTROPHOTOGRAPHY

(57) [Abstract]

[Object] Provided is a toner binder, which has good anti-heat preservability and fixing property at low temperature, high hot offset generation temperature, and excellent image quality, when formed into a toner.

[Solving Means] A toner binder for electrophotography comprises a styrene-acryl resin (A) having a carboxylic group, and a styrene resin or styrene-acryl resin (B) having a functional group (b) that reacts with a carboxylic acid group, wherein (A) comprises a high molecular weight polymer (C) having a weight average molecular weight of 200,000 to ~~2,000,000, and a low-molecular-weight polymer (D) having a~~ weight average molecular weight of 3,000 to 50,000, (C) has an acid value of less than 10, and (D) has an acid value of 1/3 or less of that of (C).

[CLAIMS]

[Claim 1] A toner binder for electrophotography, comprising a styrene-acryl resin (A) having a carboxylic group, and a styrene resin or styrene-acryl resin (B) having a functional group (b) that reacts with a carboxylic acid group,

wherein (A) comprises a high molecular weight polymer (C) having a weight average molecular weight of 200,000 to 2,000,000, and a low molecular weight polymer (D) having a weight average molecular weight of 3,000 to 50,000,

(C) has an acid value of less than 10, and

(D) has an acid value of 1/3 or less of that of (C).

[claim 2] The binder according to claim 1, wherein (C) contains 0.00001 to 0.01 mol% of divinyl monomers as a structural unit.

[claim 3] The binder according to claim 1 or 2, wherein a carboxylic group in (A) and a part of (b) in (B) are reacted with each other.

[claim 4] The binder according to any one of claims 1 to 3, wherein (b) is a glycidyl group.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Field of the Invention] The present invention relates to a toner binder for electrophotography.

[0002]

[Related Art] In an electrophotographic process by a dry

toner using a powder, for fixing the toner transferred onto a paper or the like, there have been widely used methods using fixing means of contact heating (e.g., those with a heated roller and those via a film or a belt between a heater and paper or the like (for example, JP-A Nos. 4-70688 and 4-12558)). In these methods, it is desired that the minimum temperature for fixing (hereinafter simply referred to as MFT) is low (low temperature fixing properties), and the temperature-causing hot offset (hereinafter simply referred to as HOT) to the surface of a heat roller, a film, or a belt is high (anti-hot offset properties). Further, a toner having a large amount of electrostatic charge generated by friction is preferred (electrostatic characteristics).

---

[0003] Conventionally, as a binder ingredient of a dry toner, there have been generally used a polystyrene resin, a styrene-acryl copolymer, a polyester resin, an epoxy resin, or the like. A polystyrene resin or a styrene-acryl resin has been widely used for its good grandability, electrostatic charging properties, and cost reduction. In order to meet the requirements such as low temperature fixing properties, and anti-hot offset properties, there have been proposed various techniques for widening the distribution of the molecular weights of a resin. To widen a molecular weight distribution of a vinyl-based resin,

there have been also proposed a method of using a vinyl-based crosslinking reagent (JP-A Nos. 61-215558, 63-44665, 63-223014, and 4-202307), a binder having two peaks of higher molecular weight and lower molecular weight in a molecular weight distribution (JP-B Nos. 63-32180 and 63-32382), a binder prepared by crosslinking a vinyl resin containing a carboxylic group with a glycidyl compound (JP-A Nos. 6-11890 and 6-222612), and the like, have been proposed.

[0004]

[Problems to be Solved by the Invention] However, for a binder simply comprising a crosslinked structure, or a binder simply comprising a high molecular weight polymer and a low molecular weight polymer, there occurred a problem that because the crosslinked portions or the high molecular weight portions were subjected to shear to cut during kneading in the production step of a toner, the melt elasticity of the toner easily becomes lowered. Accordingly, in order to maintain the anti-hot offset properties of the toner, it is needed to use a large amount of crosslinking ingredients or high molecular weight ingredients. As a result, the melt viscosity of the toner increases, which causes the low temperature fixing properties of the toner to be insufficient. Further, in conventional methods comprising a crosslinking step using the reaction of a functional group in a polymer, in order to increase the HOT,

the amount of the functional groups is increased, and the crosslinking degree of a binder is increased. However, this causes the amount of polar groups to be increased, and thus the electrostatic characteristics of the binder become insufficient. As noted above, in these known techniques, it cannot be said that the binders sufficiently answer to higher image quality that is required in recent copiers, facsimiles, or printers, or to higher anti-hot offset property or higher low temperature fixing properties that is desired as accompanied with miniaturization of hardwares at a higher speed.

[0005]

[Means for Solving the Problems] The present invention has

~~been conducted to solve the above-described problems. In~~

this regard, an extensive investigation has been made to obtain a toner binder having excellent electrostatic characteristics, which conventionally has high hot offset generation temperature, and excellent low temperature fixing properties, thereby completing the present invention. That is, the present invention relates to a toner binder for electrophotography, comprising a styrene-acryl resin (A) having a carboxylic group, and a styrene resin or styrene-acryl resin (B) having a functional group (b) that reacts with a carboxylic acid group, wherein (A) comprises a high molecular weight polymer (C) having a weight average

molecular weight of 200,000 to 2,000,000, and a low molecular weight polymer (D) having a weight average molecular weight of 3,000 to 50,000, (C) has an acid value of less than 10, and (D) has an acid value of 1/3 or less of that of (C).

[0006]

[Embodiments for Carrying out the Invention] Hereinbelow, the present invention will be described. As a method for obtaining the styrene-acryl resin (A) having a carboxylic group of the present invention, a method comprising copolymerization of a vinyl monomer having a carboxylic group with a styrene monomer and an acryl monomer is preferred. Examples of the vinyl monomer having a

~~carboxylic group include such as (meth)acrylic acid, maleic~~  
acid, fumaric acid, cinnamic acid, unsaturated dibasic acid monoester such as monobutyl maleate. Among these, (meth)acrylic acid, and monobutyl maleate are preferred.

[0007] Examples of the styrene monomer used for the styrene-acryl resin (A) having a carboxylic group include styrene,  $\alpha$ -methylstyrene, p-methoxystyrene, p-hydroxystyrene, p-acetoxystyrene, and the like. Examples of the acrylic monomer include alkyl(meth)acrylates having a C1-18 alkyl group, such as butyl (meth)acrylate, 2-ethylhexyl (meth)acrylate, lauryl (meth)acrylate, stearyl (meth)acrylate, and the like. Further, in order to increase

the elasticity of the binder, a divinyl compound such as divinyl benzene, ethylene glycol di(meth)acrylate, propylene glycol di(meth)acrylate, 1,6-hexanediol di(meth)acrylate, divinyl toluene, or the like, is used preferably in an amount of 0.00001 to 0.01 mol%, and more preferably in an amount of 0.00005 to 0.001 mol%. Moreover, a vinylic monomer other than their styrene monomer and acryl monomer, may be copolymerized. Examples of such the other vinylic monomer include vinyl esters such as vinyl acetate; vinyl ethers such as vinyl ethyl ether; vinyl aliphatic hydrocarbons such as  $\alpha$ -olefin, isoprene, and butadiene; (meth)acrylonitrile; and the like.

[0008] The styrene-acryl resin (A) comprises a high molecular weight polymer (C) and a low molecular weight polymer (D), and the weight average molecular weight of (C) is 200,000 to 2,000,000, preferably 300,000 to 1,800,000, and more preferably 400,000 to 1,500,000. If the weight average molecular weight is less than 200,000, HOT is reduced, when formed into a toner. If the weight average molecular weight is more than 2,000,000, MFT is increased, when formed into a toner. The glass transition temperature of (C) is typically in the range of 40°C to 80°C. The acid value of (C) is less than 10, preferably in the range of 9.05 to 0.05, and more preferably in the range of 9 to 0.1. If the acid value of (C) is more than 10, the electrostatic

characteristics are deteriorated.

[0009] (C) can be prepared by any method selected from solution polymerization, bulk polymerization, suspension polymerization, and the like. The polymerization initiator is not particularly limited, and examples thereof include an azo initiator such as azobisisobutyronitrile and azobisisovaleronitrile; a peroxide initiator such as benzoyl peroxide, di-t-butyl peroxide, lauroyl peroxide, and dicumyl peroxide; a polyfunctional polymerization initiator having at least two peroxy groups in a molecule such as 2,2-bis(4,4-di-t-butyl peroxy-cyclohexyl)propane, 1,1-bis(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethyl cyclohexane and di-t-butyl peroxy-hexahydroterephthalate; and a polyfunctional

~~polymerization-initiator-having-at-least-one-peroxy-group~~ and at least one polymerizable unsaturated group in a molecule, such as diallyl peroxy dicarbonate and t-butyl peroxy allyl carbonate. Among these, preferred is a polyfunctional polymerization initiator.

[0010] Examples of the solvent for preparing (C) by solution polymerization include an aromatic solvent such as toluene, xylene, and ethyl benzene, an ester solvent such as ethyl acetate and butyl acetate, dimethyl formamide, dimethyl sulfoxide, and methyl ethyl ketone. Preferred are dimethyl formamide, xylene, and toluene.

[0011] In the case of preparing (C) by suspension



polymerization, an inorganic dispersant such as calcium carbonate and calcium phosphate, and an organic dispersant such as polyvinyl alcohol and methyl cellulose can be used for polymerization in water. The polymerization temperature is usually in the range of 50° to 160°C, preferably in the range 60° to 140°C. In the course of polymerization, it is preferred that the atmosphere is substituted by an inert gas such as nitrogen.

[0012] The weight average molecular weight of the low molecular weight polymer (D) is 3000 to 50000, preferably 3500 to 40000, and more preferably 4000 to 30000. If the weight average molecular weight is less than 3000, the anti-heat preservability is reduced, when formed into a toner.

~~--- If the weight average molecular weight is more than 50000,~~  
MFT is increased, when formed into a toner. The glass transition temperature of (D) is usually 40°C to 80°C. The acid value of (D) is at most 1/3, preferably at most 1/5, and more preferably at most 1/10, of that of (C). If the acid value is more than 1/3 of that of (C), the electrostatic characteristics are deteriorated, when formed into a toner. Further, HOT is also reduced.

[0013] (D) can be prepared by any method selected from solution polymerization, bulk polymerization, suspension polymerization, and the like. Among these, preferred is solution polymerization. If (D) is prepared by solution

polymerization, the solution polymerization as described above can be used for polymerization. The polymerization initiator used for polymerization of (D) is not particularly limited, and examples thereof include the polymerization initiators as described above. Among these, preferred is a monofunctional initiator.

[0014] The weight ratio of the high molecular weight polymer (C) and the low molecular weight polymer (D) of (A) is usually 70/30 to 5/95, preferably 60/40 to 10/90, and more preferably 50/50 to 20/80. The glass transition temperature (T<sub>g</sub>) of (A) is usually 40 to 80°C, preferably 50 to 70°, from viewpoints of anti-heat preservability, when formed into a toner, and of MFT, when formed into a toner.

~~The acid value of (A) is usually 0.01 to 7; preferably 0.05~~  
to 5, and more preferably 0.1 to 4, from a viewpoint of electrostatic characteristics.

[0015] Examples of the functional group (b) that reacts with a carboxylic acid group include a glycidyl group, an oxazoline group, an isocyanate group, an amino group, and the like. Among these, preferred is a glycidyl group. In the method for introducing a reactive functional group (b) to a styrene resin or styrene-acryl resin (B) of the present invention, in the similar manner as for the method for introducing a carboxylic group to (A) as described above, a vinyl monomer having a reactive functional group (b) and a

styrene monomer, or a styrene monomer and an acrylic monomer can be copolymerized with each other. Examples of the vinyl monomer having a glycidyl group include glycidyl (meth)acrylate,  $\beta$ -methylglycidyl (meth)acrylate, allyl glycidyl ether, and the like. Among these, preferred is glycidyl (meth)acrylate. Examples of the vinyl monomer having an isocyanate group include m-isopropenyl- $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzylisocyanate, methacryloyl isocyanate, 2-isocyanate ethyl methacrylate, and the like. Among these, preferred is m-isopropenyl- $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzylisocyanate. Examples of the vinyl monomer having an oxazoline group include 2-vinyl-2-oxazoline, 2-isopropenyl-2-oxazoline, 2-vinyl-5-methyl-2-oxazoline, 2-vinyl-4-methyl-2-oxazoline, and the like. Among these, preferred is 2-isopropenyl-2-oxazoline. Examples of the vinyl monomer having an amino group include aminoethyl (meth)acrylate, dimethylaminoethyl (meth)acrylate, diethylaminoethyl (meth)acrylate, 4-vinylpyridine, 2-vinylpyridine, and the like. Among these, preferred is (meth)acrylate having a tertiary amino group. Examples of the monomer to be copolymerized with the monomer having (b) include the above-mentioned styrene monomers, acrylic monomers, other vinyl monomers, and the like. Among these, preferred are  $C_{1-18}$  alkyl (meth)acrylates such as styrene, butyl (meth)acrylate, 2-ethylhexyl (meth)acrylate, lauryl

(meth)acrylate, stearyl (meth)acrylate, and the like.

[0016] (B) can be prepared by any method selected from solution polymerization, bulk polymerization, suspension polymerization, and the like. Among these, preferred is a solution polymerization. If (B) is prepared by solution polymerization, the above-described solution polymerization can be used. The polymerization initiator used for polymerization of (B) is not particularly limited, and examples thereof include the polymerization initiators as described above.

[0017] The weight average molecular weight of (B) (BMW) used in the present invention is usually 3000 to 100,000, preferably 3500 to 70,000, and more preferably 4000 to 50,000. The glass transition temperature of (B) is usually 30°C to 150°C, preferably 35°C to 90°C, and more preferably 40°C to 80°C. The content of (b) in (B) is such that the grams (bg) of a resin containing a gram equivalent of (b) is 1000 g/eq to 20000 g/eq, preferably 1500 g/eq to 15000 g/eq, more preferably, 2000 g/eq to 10000 g/eq.

[0018] In the method for preparing the resin for a toner of the present invention, the resin is obtained by blending (A) with (B), and heating the blend. (A) and (B) may be heated in a reactor, but causing increase of the viscosity. From the point of view of this, it is preferable that (A) and (B) are reacted with each other in the heating and melting step,

using a kneader or the like. Further, (A) and (B) may be blended in a grinder form and heated and reacted with each other during the preparation of a toner. The weight ratio of (A) and (B) is usually 0.1 part to 30 parts, preferably 0.2 part to 15 parts, and more preferably 0.5 part to 10 parts of (B) based on 100 parts of (A). Further, the equivalents of the functional group of (b) per 1 equivalent of the carboxylic group of (A) is usually 1.6 to 20.0, preferably 1.8 to 10.0, and more preferably 2.0 to 5.0, in the case where the acid value of (A) is less than 1, while it is usually 0.001 to 1, preferably 0.005 to 0.1, and more preferably, 0.01 to 0.05, in the case where the acid value of (A) is 1 or more.

[0019] By way of an example of the method for preparing an electrophotographic toner, in which the toner binder of the present invention can be employed, usually 45 to 95% by weight of the toner binder, usually 5 to 10% by weight of a known colorant (for example, carbon black, iron black, benzidine yellow, quinacridone, rhodamine B, and phtharocyanine), and usually 0 to 50% by weight of magnetic components (for example, iron, cobalt, nickel, hematite, and ferrite) are used, based on the weight of the toner. In addition, there may be contained various additives [for example, a charge controller (for example, a metal complex and nigrosine), a lubricant (for example,

polytetrafluoroethylene, a low molecular weight polyolefin, a fatty acid, and a metal salt or amide thereof), and so on]. The amount of these additives is usually 0 to 10% by weight, based on the weight of the toner. The electrophotographic toner can be prepared by dry blending these components, and then kneading them under melt, followed by crushing and then finely pulverizing them with a grinder, such as a jet grinder, into fine particles of 5 to 20  $\mu\text{m}$  diameter. The electrophotographic toner can be optionally mixed with carrier particles such as iron powder, glass beads, nickel powder, and ferrite, and used as a developer for an electrical latent image. In addition, a hydrophobic colloidal silica powder may be used to improve the flowability of the powders. The electrophotographic toner can be used by fixing on a substrate (for example, a paper, and a polyester film). Fixation methods are the same as mentioned above.

[0020]

[Examples] Hereinafter, the present invention will be described with reference to Examples, but the present invention is not limited thereto. In the following Examples, parts mean parts by weight. Further, the methods for measuring the properties of the resins obtained in Synthetic Examples, Examples, and Comparative Examples are as follows.

[0021] Measurement of molecular weight

Apparatus: HLC-802A manufactured by Tosoh Corporation

Conditions: TSK GEL GMHXL (manufactured by Tosoh Corporation) connecting two columns in series

Temperature in measurement: 40°C

Specimen solution: 0.25 weight % of a tetrahydrofuran solution

Injection amount of solution: 100  $\mu$ l

Detection Apparatus: Refractive Index Detector

In addition, a molecular weight correction curve was formed by means of a standard polystyrene.

[0022] Measurement of glass transition temperature (T<sub>g</sub>)

Apparatus: DSC20, SSC/580 manufactured by Seiko Instruments Inc.

---

Conditions: ASTM (D3418-2)

[0023] Preparation of Resin (C)

Preparation Example 1

An autoclave reactor equipped with a thermometer, a stirrer, and an inlet tube of nitrogen was charged with mixed monomers composed of 764.8 parts of styrene, 234 parts of n-butyl acrylate, 1.2 parts of monobutyl maleate, and 0.15 part of divinyl benzene, and 0.5 part of 2,2-bis(4,4-di-t-butylperoxycyclohexyl)propane as an initiator. Under nitrogen gas stream, polymerization was carried out at 90°C for 5 hours. Thereafter, 245 parts of xylene was charged thereinto, and polymerization was carried out at 90°C for 1

hour, and then at 110°C for 1 hour. Then, 0.1 part of 2,2-bis(4,4-di-t-butylperoxycyclohexyl)propane and 122 parts of xylene were added to the mixture, and polymerization was carried out at 110°C for 4 hours. Then, 1 part of di-t-butyl peroxide and 25 parts of xylene were added to the mixture at 150°C, followed by polymerization for 2 hours, thereby completing the polymerization. Then, the solvent was distilled off under reduced pressure to obtain a resin (C1). It was found that (C1) has a weight average molecular weight, as measured by GPC, of 700,000, a glass transition temperature of 60°C, and an acid value of 0.40.

[0024] Preparation Example 2

A resin (C2) was obtained in the same manner as in Preparation Example 1, except that the mixed monomers were composed of 760.5 parts of styrene, 234 parts of n-butyl acrylate, 5.5 parts of monobutyl maleate, and 0.15 part of divinyl benzene. It was found that (C2) has a weight average molecular weight, as measured by GPC, of 700,000, a glass transition temperature of 61°C, and an acid value of 1.8.

[0025] Preparation Example 3

A resin (C3) was obtained in the same manner as in Preparation Example 1, except that the mixed monomers were composed of 754.4 parts of styrene, 234 parts of n-butyl acrylate, 11.6 parts of acrylic acid, and 0.15 part of



divinyl benzene. It was found that (C3) has a weight average molecular weight, as measured by GPC, of 680,000, a glass transition temperature of 59°C, and an acid value of 9.0.

[0026] Preparation Example 4

A resin (C4) was obtained in the same manner as in Preparation Example 1, except that the mixed monomers were composed of 750.6 parts of styrene, 234 parts of n-butyl acrylate, 15.4 parts of acrylic acid, and 0.15 part of divinyl benzene. It was found that (C4) has a weight average molecular weight, as measured by GPC, of 650,000, a glass transition temperature of 60°C, and an acid value of 12.0.

~~[0027] Preparation Example 5~~

The same apparatus as in Preparation Example 1 was charged with 200 parts of xylene. After substituting an atmosphere with nitrogen, mixed monomers composed of 782.7 parts of styrene, 215 parts of n-butyl acrylate, and 2.3 parts of acrylic acid, and a mixture of 1.5 parts of di-t-butylperoxide as an initiator and 100 parts of xylene were added dropwise thereto at 140°C over 3 hours. After the dropwise addition, the mixture was aged at 145°C for 3 hours, thereby completing the polymerization. Thereafter, the solvent was distilled off under reduced pressure to obtain a resin (C5). It was found that (C5) has a weight average

molecular weight, as measured by GPC, of 100,000, a glass transition temperature of 61°C, and an acid value of 1.8.

[0028] Preparation of resin (D)

Preparation Example 6

The same apparatus as in Preparation Example 1 was charged with 452 parts of xylene. After substituting an atmosphere with nitrogen, mixed monomers composed of 845 parts of styrene and 155 parts of n-butyl acrylate, and a mixture of 6.4 parts of di-t-butylperoxide as an initiator and 125 parts of xylene were added dropwise thereto at 170°C over 3 hours. After the dropwise addition, the mixture was aged at 170°C for 1 hour, thereby completing the polymerization. Thereafter, the solvent was distilled off

~~under reduced pressure to obtain a resin (D1). It was found~~  
that (D1) has a weight average molecular weight, as measured by GPC, of 13,000, and a glass transition temperature of 59°C.

[0029] Preparation Example 7

A resin (D2) was obtained in the same manner as in Preparation Example 6, except that the mixed monomers were composed of 844.3 parts of xylene, 155 parts of n-butyl acrylate, and 0.7 part of acrylic acid. It was found that (D2) has a weight average molecular weight, as measured by GPC, of 13,000, a glass transition temperature of 59°C, and an acid value of 0.50.

[0030] Preparation Example 8

A resin (D3) was obtained in the same manner as in Preparation Example 6, except that the mixed monomers were composed of 839.9 parts of xylene, 155 parts of n-butyl acrylate, and 5.1 parts of acrylic acid. It was found that (D3) has a weight average molecular weight, as measured by GPC, of 13,000, a glass transition temperature of 59°C, and an acid value of 4.0.

[0031] Preparation Example 9

A resin (D4) was obtained in the same manner as in Preparation Example 5, except that the mixed monomers were composed of 800 parts of xylene, and 200 parts of n-butyl acrylate, and the initiator was 4.94 parts of di-t-butylperoxide. It was found that (D4) has a weight average molecular weight, as measured by GPC, of 60,000, and a glass transition temperature of 60°C.

[0032] Preparation of resin B

Preparation Example 10

A resin (B1) was obtained in the same manner as in Preparation Example 6, except that the mixed monomers were composed of 802 parts of xylene, 135 parts of n-butyl acrylate, and 63 parts of glycidyl methacrylate, and the initiator was 15.4 parts of di-t-butylperoxide. It was found that (B1) has a weight average molecular weight, as measured by GPC, of 9,000, a glass transition temperature of

53°C, and a glycidyl group equivalent of 2254 g/eq.

[0033] Preparation Example 11

A resin (B2) was obtained in the same manner as in Preparation Example 6, except that the mixed monomers were composed of 798 parts of xylene, 171 parts of n-butyl acrylate, and 31 parts of glycidyl methacrylate. It was found that (B2) has a weight average molecular weight, as measured by GPC, of 12,000, a glass transition temperature of 53°C, and a glycidyl group equivalent of 4581 g/eq.

[0034] Preparation Example 12

A resin (B3) was obtained in the same manner as in Preparation Example 6, except that the mixed monomers were composed of 805 parts of xylene, 145 parts of n-butyl acrylate, and 50 parts of 2-isopropenyl-2-oxazoline. It was found that (B3) has a weight average molecular weight, as measured by GPC, of 12,000, a glass transition temperature of 55°C, and a glycidyl group equivalent of 2220 g/eq.

[0035] Preparation Example 13

A resin (B4) was obtained in the same manner as in Preparation Example 6, except that the mixed monomers were composed of 768 parts of xylene, 145 parts of n-butyl acrylate, and 87 parts of m-isopropenyl- $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzylisocyanate. It was found that (B4) has a weight average molecular weight, as measured by GPC, of 12,000, a glass transition temperature of 55°C, and a

glycidyl group equivalent of 2310 g/eq.

[0036] Preparation of resin (A)

Preparation Examples 14 to 20

A flask equipped with a cooling tube and a stirrer was charged with 100 parts of xylene. Then, (D) was added and dissolved in the amount as described in Table 1, and then (C) was added thereto. After substituting an atmosphere with nitrogen, the mixture was uniformly dissolved under stirring at 150°C for 2 hours. Thereafter, the solvent was distilled off under reduced pressure at 170°C to obtain resins (A1) to (A7). Tg and acid values of (A) analyzed are shown in Table 1.

[0037]

[Table 1]

		Resin			(C)	(D)		Tg	Acid
								(°C)	value
Preparation Examples	14	A1	C1	40 parts	D1	60 parts		59	0.15
	15	A2	C2	40 parts	D1	60 parts		60	0.70
	16	A3	C2	40 parts	D2	60 parts		60	0.98
	17	A4	C3	40 parts	D1	60 parts		59	3.50
	18	A5	C3	40 parts	D3	60 parts		59	5.80
	19	A6	C2	40 parts	D4	60 parts		60	0.69
	20	A7	C5	40 parts	D1	60 parts		60	5.00

[0038] Examples 1 to 10

The resin (A) obtained in each of Preparation Examples 14 to 17 and the resin (B) obtained in each of Preparation Examples 10 to 13 were blended in a grinder form at the blending ratio shown in Table 2, melt-kneaded with a twin-screw extruder of a bulk temperature of 210°C to react (A)

and (B) with each other, thereby obtaining the toner binders (TB1) to (TB7) of the present invention.

[0039]

[Table 2]

		Resin		(A)	(B)	
Examples	1	TB1	A1	100 parts	B1	6.3 parts
	2	TB2	A2	100 parts	B1	6.3 parts
	3	TB3	A2	100 parts	B2	12.6 parts
	4	TB4	A2	100 parts	B3	6.3 parts
	5	TB5	A2	100 parts	B4	6.3 parts
	6	TB6	A3	100 parts	B1	12.6 parts
	7	TB7	A4	100 parts	B2	1.0 parts

[0040] Comparative Examples 1 to 6

Using the components as shown in Table 3 in the same manner as in Example 1, comparative toner binders (TB8 to TB10) were obtained.

[0041]

[Table 3]

		Resin		(A)	(B)	
Comparative Examples	1	TB8	A5	100 parts	B2	1.5 parts
	2	TB9	A6	100 parts	B1	6.3 parts
	3	TB10	A7	100 parts	B1	1.0 parts

[0042] Use Example and Comparative Use Example

The toner binders were evaluated for two types, that is, a one-component development mode and a two-component development mode.

Evaluation for Two-Component Development Mode

To 88 parts of each of the toner binders obtained in

Examples 1 to 7 according to the invention and Comparative Examples 1 to 3, 7 parts of carbon black (MA100, manufactured by Mitsubishi Chemical Industries), 3 parts of a low molecular weight polypropylene (Viscol 550P, manufactured by Sanyo Chemical Industries), and 2 parts of a charge controller (Spilon Black TRH, manufactured by Hodogaya Chemical Co., Ltd.), were added and homogeneously mixed, and thereafter kneaded with a twin-screw extruder of a bulk temperature 150°C, followed by finely pulverizing the cooled mixture with a jet mill, and then classifying them with a dispersion separator to obtain toners (a) to (j), each having an average diameter of 12  $\mu$ m.

[0043] Experimental Example 1

---

To 3 parts of each of the toners (a) to (j), 97 parts of a ferrite carrier (F-100, manufactured by Powdertech Co.) was added and the mixture was homogeneously mixed, and fixing test was carried out as follows. By using a commercially available copy machine (BD-7720, manufactured by Toshiba Corp.), a toner image was transferred onto a paper, and then the transferred toner on the paper was fixed at a speed of 35 sheets (A4 size)/minute with use of another commercially available copy machine (SF8400A, manufactured by Sharp Corp.), whose fixing parts had been modified. The test results are shown in Table 4.

[0044] Experimental Example 2

Each of the toners (a) to (j) was put into a bottle made of polyethylene, and maintained at 45°C within a constant temperature water bath for 8 hours. Then, the resulting toner was removed into a sieve of 42 mesh and shaken for 10 seconds, using a powder tester (manufactured by Hosokawamicron, Co.). By measuring the weight% of the toner remained on the sieve, anti-heat preservability was tested. The smaller the weight% is, the better the anti-heat preservability is. If the weight% is 35% or less, the toner has a level that allows the toner to be used without causing any problem. The results are shown in Table 4.

[0045]

[Table 4]

Toner	Toner binder	MFT (°C)	HOT (°C)	Image quality	Anti-heat preservability	
		* 1	* 2	* 3	(%)	
Ex.	a	TB1	130	240	◎	28
	b	TB2	130	>240	◎	26
	c	TB3	130	>240	◎	25
	d	TB4	133	240	○	26
	e	TB5	133	235	○	27
	f	TB6	132	235	◎	26
	g	TB7	131	240	○	28
Comp. Ex.	h	TB8	133	200	○	28
	i	TB9	145	>240	◎	26
	j	TB10	140	200	△	26

\*1: Temperature of the heat roller providing an image



density of a solid part remained at least 70% after 5 times reciprocating rubbing the black solid part of an image density 1.2 with a Gakushin fastness tester (rubbed part is paper).

\*2: Temperature of the heated roller at the time when toner was hot offset.

\*3: ◎: Image density (I.D.) > 1.4, ○: (I.D) 1.0 to 1.4, Δ: (I.D.) < 1.0

[0046] In the evaluation for the two-component development mode, the toners (a) to (g) obtained by using the binders according to the present invention were exhibiting well balanced low temperature fixing properties and anti-hot offset property, as compared with the toners (h) to (j)

~~obtained by using the comparative binders, while not~~  
interfering with anti-heat preservability and image quality. Particularly, the toners (a) to (g) comprising the toner binders in which the acid value of the high molecular weight polymer (C) is less than 10, and the acid value of (D) is 1/3 or less of that of (C) were excellent in all the performances.

[0047] Evaluation for One-Component Development Mode

To 48.8 parts of each of the toner binders obtained in Example 1 to 7 according to the invention and Comparative Examples 1 to 3, 48.8 parts of magnetic components (EPT-1000, manufactured by Toda Kogyo Corporation), 2 parts of a low

molecular weight polypropylene (HIMER TP-32, manufactured by Sanyo Chemical Industries), and 0.4 part of a charge controller (T-77, manufactured by Hodogaya Chemical Co., Ltd.) were added and the mixture was homogeneously mixed, and thereafter kneaded with a twin-screw extruder of a bulk temperature 130°C, followed by finely pulverizing the cooled mixture with a jet mill and then classifying them with a dispersion separator to obtain toners (A) to (J), each having an average diameter of 8  $\mu$ m.

[0048] Experimental Example 3

With toners A to J, by using a commercially available laser beam printer (LBP-210, manufactured by Canon Inc.), a toner image was transferred onto a paper, and then the

---

transferred toner on the paper was tested on fixing and image quality in the same manner as in Experimental Example 1. The test results are shown in Table 5.

[0049] Experimental Example 4

The toners (A) to (J) were tested on the anti-heat preservability in the same manner as in Experimental Example 2. If the weight % is 35% or less, the toner has a level that allows the toner to be used without causing any problem. The results are shown in Table 5.

[0050]

[Table 5]

	Toner	Toner binder	MFT	HOT	Image	Anti-heat
			(°C) * 1	(°C) * 2	quality * 3	preservability (%)
Ex.	A	TB1	132	240	◎	28
	B	TB2	133	>240	◎	26
	C	TB3	133	>240	◎	25
	D	TB4	135	235	○	26
	E	TB5	136	235	○	27
	F	TB6	134	235	◎	26
	G	TB7	134	240	○	28
Comp. Ex.	H	TB8	135	195	○	28
	I	TB9	148	>240	◎	26
	J	TB10	143	190	△	26

\*1: Temperature of the heated roller providing an image density of a solid part remained at least 70% after 2 times reciprocating rubbing the black solid part of an image density 1.2 with a Gakushin fastness tester (rubbed part is paper).

\*2: Temperature of the heated roller at the time when toner was hot offset.

\*3: ◎: Image density (I.D.) > 1.4, ○: (I.D) 1.0 to 1.4, △: (I.D.) < 1.0

[0051] In the evaluation for the one-component development mode, the toners (A) to (G) obtained by using the binders according to the present invention were exhibiting well balanced low temperature fixing properties and anti-hot

offset property, as compared with the toners (H) to (J) obtained by using the comparative binders, while not interfering with anti-heat preservability and image quality. Particularly, the toners (A) to (G) comprising the toner binders in which the acid value of the high molecular weight polymer (C) is less than 10, and the acid value of (D) is 1/3 or less of that of (C) were excellent in all the performances.

[0052]

[Effects of the Invention] As described above, by using the toner binder of the present invention, there can be obtained a toner that maintains anti-heat preservability and low temperature fixing properties, and provides excellent image quality and anti-hot offset property, due to the introduction of a small amount of a reactive functional group.